

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261797

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C08G 63/06
C08J 5/00
C08J 5/18
// C08L 67:04

(21)Application number : 2000-070098

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.03.2000

(72)Inventor : MATSUMOTO HIROSHIGE
MASUDA TOYOHICO
MAEDA YUHEI

(54) ALIPHATIC POLYESTER RESIN AND MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aliphatic polyester resin in which practically sufficient high molecular weight, high hydrolytic resistance and heat resistance are combined and a molded product such as fiber or film.

SOLUTION: This aliphatic polyester resin is characterized in that a part or all of carboxy group ends of an aliphatic polyester are substantially blocked by a monocarbodiimide compound in which temperature exhibiting 5% weight reduction measured by TG-DTA is $\geq 170^{\circ}\text{C}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3440915

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261797

(P2001-261797A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 G 63/06		C 0 8 G 63/06	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	CFD 4 J 0 2 9
5/18	CFD	5/18	CFD
// C 0 8 L 67:04		C 0 8 L 67:04	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-70098 (P2000-70098)

(22) 出願日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 松本 太成

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 増田 豊彦

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 前田 裕平

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂および成形品

(57) 【要約】

【課題】 実用的に十分な高い分子量と高い耐加水分解性および耐熱性を兼ね備えた脂肪族ポリエステル樹脂、および繊維やフィルムなどの成形品を提供する。

【解決手段】 T G - D T A により測定した5%重量減少温度が170℃以上のモノカルボジイミド化合物により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 5%重量減少温度が170℃以上のモノカルボジイミド化合物により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項2】 モノカルボジイミド化合物がN、N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドであることを特徴とする請求項1記載の脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項3】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸であることを特徴とする請求項1または2記載の脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項4】 カルボキシル基末端濃度が10当量/脂肪族ポリエステル10³kg以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項5】 請求項1から4のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂からなる成形品。

【請求項6】 成形品が繊維またはフィルムである請求項5記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂およびその成形品に関し、さらに詳細には酸末端が封鎖され耐加水分解性が向上された脂肪族ポリエステル樹脂およびその成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチック廃棄物は主に焼却や埋め立てにより処理されてきたが、焼却による有害副産物の生成・排出や埋立地の減少、さらには不法投棄による環境汚染などの問題が顕在化してきている。このようなプラスチック廃棄物の処理問題について社会的に関心が高まるにつれて、酵素や微生物で分解される生分解性を有するプラスチックの研究開発が盛んに行われており、中でも、脂肪族ポリエステルが注目されている。最近、特に積極的な研究開発が行われている生分解性の脂肪族ポリエステルとしては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-3-ヒドロキシバレート)、ポリカプロラクトン、あるいはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどのグリコールとコハク酸、アジピン酸などのカルボン酸よりなるポリエステルなどが知られている。

【0003】しかしながら、これらの脂肪族ポリエステルは室温や高温の水中における加水分解性が非常に高く、さらには空気中の水分によっても分解されうるといった性質を持っている。このように容易に加水分解される性質により、例えば繊維やスリットフィルムとして使用する場合は、染料の水分散溶液による高温での染色を行うと布帛の引裂強度が急激に低下してしまうことから

比較的低温での染色しか行えず濃色に染めることができない、あるいは漁網などの水産資材用として水中で使用する場合にはその使用可能期間がごく短期間に限定されてしまう、さらには経時安定性に乏しく製造後長期間経た後では劣化のため当初の性能が発揮できないといった問題点があった。また、繊維やフィルム関連で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中での使用に際して、空気中の水分による加水分解が問題となる場合があった。そのため従来から医療用途などごく限られた用途でしか使用できず、汎用用途への展開においては、これらの問題の解決が必要であった。

【0004】このような問題点を解決する手段として、特開平7-316273号公報には脂肪族ポリエステルの一種であるポリ乳酸のカルボキシル基末端を脂肪族アルコールとの縮合反応により末端封鎖する技術が開示されている。しかしながら、この技術は縮合反応であり、反応副産物を除去するためにポリ乳酸を重合する際に脂肪族アルコールを共存させる必要があり、そのために重合速度が遅く工業的な生産ができない、残存低分子量未反応物が多くこれらが成形時に気化するため成形品の外観が劣るあるいは成形品の耐熱性が低いなどの問題点や、さらには縮合反応により得られた末端封鎖ポリマー(チップ)を再溶融・成形する際に再びカルボキシル基末端が生成してしまい、未封鎖末端が残存するために成形品の耐加水分解性が依然として不十分であるといった問題点があった。また、特開平9-21017号公報には、脂肪族アルコールによるカルボキシル基末端の封鎖に加えて紡糸温度を低くすることにより、ポリ乳酸繊維のカルボキシル基末端濃度を下げる技術が開示されている。しかしながら、ポリ乳酸に代表される脂肪族ポリエステルの熔融粘度は温度依存性が比較的高いため、紡糸温度を下げるためにはポリマーの分子量を十分に下げる必要があり、汎用繊維やフィルムなどとして十分な強度を有するポリ乳酸繊維を得ることができないといった問題点があった。さらに、特開平11-80522号公報には、耐加水分解性向上を目的として生分解性プラスチックにカルボジイミド化合物を配合する技術が開示されている。しかしながら、該公報に開示されているモノカルボジイミド化合物では耐熱性が不足しこれらがプラスチック成形時に気化するため十分な効果が得られない、成形品の耐熱性が低いあるいは成形品の外観が劣るなどの問題があった。また、同じく開示されているポリカルボジイミド化合物では、成形時にゲル化が起こるために均質な成形品とすることが困難であるといった問題があった。

【0005】以上のように、従来から脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端濃度を下げることで耐加水分解性を向上させようとする試みはなされていたものの、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えた脂肪族ポリエステルからなる繊維やフィルム

などの成形品については未だ達成されていないのが実状であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来技術ではなしえなかった実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えた脂肪族ポリエステル樹脂、および繊維やフィルム等の成形品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、5%重量減少温度が170℃以上のモノカルボジイミド化合物により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂であり、この脂肪族ポリエステル樹脂は繊維およびフィルム等の成形品に好適に用いられる。

【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂について説明する。

【0009】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂に用いられる脂肪族ポリエステルの例としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート・3-ヒドロキシバリエート)、ポリカプロラクトン、あるいはエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのグリコールとコハク酸、アジピン酸などのカルボン酸よりなるポリエステルなどが挙げられる。そのなかでも、耐熱性が高く力学的特性や生分解性などの諸特性に優れることからL-乳酸および/またはD-乳酸を主成分とするポリ乳酸が好ましい。

【0010】ポリ乳酸の製造方法には、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸(ラセミ体)を原料として一旦環状2量体であるラクチドを生成せしめ、その後開環重合を行う2段階のラクチド法と、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う一段階の直接重合法が知られている。本発明においてポリ乳酸を用いる場合はいずれの製法によって得られたものであってもよいが、ラクチド法によって得られるポリマーの場合にはポリマー中に含有される環状2量体が成形時に気化して、例えば熔融紡糸時には糸斑の原因となるため、成形時あるいは熔融紡糸以前の段階でポリマー中に含有される環状2量体の含有量を0.3wt%以下とすることが望ましい。また、直接重合法の場合には環状2量体に起因する問題が実質的にないため、成型性あるいは製糸性の観点からはより好適である。本発明においてポリ乳酸を用いる場合の重量平均分子量は高いほど好ましく、通常少なくとも5万、好ましくは少なくとも8万、好ましくは10~30万、さらに好ましくは10万~20万である。平均分子量にかかる範囲とする場合には、繊維やフィルムなどの成形品とした場合の強度物性を優れたものとすることができる。な

お、一般にポリ乳酸の平均分子量を40万以上とすることは困難である。

【0011】また、本発明において好ましく用いられるポリ乳酸は、L-乳酸、D-乳酸のほかにエステル形成能を有するその他の単量体成分を共重合した共重合ポリ乳酸であってもよい。共重合可能な単量体成分としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸類の他、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の分子内に複数の水酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸等の分子内に複数のカルボン酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体が挙げられる。

【0012】また、ポリ乳酸の熔融粘度を低減させるため、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネートのような脂肪族ポリエステルポリマーを内部可塑剤として、あるいは外部可塑剤として用いることができる。

【0013】なお、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で脂肪族ポリエステル以外の成分を含有してもよい。例えば、可塑剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、糸摩擦低減剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤あるいは着色顔料等として無機微粒子や有機化合物を必要に応じて添加してもよい。着色顔料としてはカーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄などの無機顔料の他、シアニン系、スチレン系、フタロシアニン系、アンスラキノン系、ペリノン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、キノクリドン系、チオインディゴ系などのものを使用することができる。また、炭酸カルシウムやシリカなどの改質剤も使用することができる。

【0014】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、5%重量減少温度(以下、 $T_{5\%}$ と示す。)が170℃以上のモノカルボジイミド化合物により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂である。

【0015】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂に用いる末端封鎖剤は、 $T_{5\%}$ が170℃以上のモノカルボジイミド化合物である必要がある。 $T_{5\%}$ が170℃未満のモノカルボジイミド化合物では、樹脂成形時に添加した末端封鎖剤が分解および/または気化してしまい成形品の耐熱性や品位が低下する、末端封鎖剤が脂肪族ポリエス

ルのカルボキシル末端に有効に反応・作用せず十分な耐加水分解性の向上効果を得られない、製膜や製糸などの成形時にはフィルム破れや糸切れが頻発する等の問題がある。また、ポリカルボジイミド化合物では、樹脂中への分散性が比較的低いため十分な付加反応が起こりにくく耐加水分解性を十分に向上させることが困難であること、成形時にゲル化が起こるために均質な成形品とすることが困難であること、さらには製膜や製糸などの成形時には安定した工業的生産が困難である等の問題がある。

【0016】例えば、シクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミドなどの T_g が 170°C 未満のモノカルボジイミド化合物では、これらの化合物を樹脂改質剤として使用する場合、上述したように樹脂成形温度における耐熱性が低いことなどが問題となっていたのに対し、本発明では、 T_g が 170°C 以上のモノカルボジイミド化合物を末端封鎖剤として使用することで、上述した T_g が 170°C 未満のモノカルボジイミド化合物で問題となっていたポリマー成形時の末端封鎖剤の分解および/または気化を抑制し、成形品の耐熱性や品位の低下を抑えることができる。また、樹脂成形時の分解および/または気化が抑えられることで反応性に優れたモノカルボジイミド化合物が有効に脂肪酸ポリエステル

のカルボキシル基末端に反応・作用し十分な耐加水分解性の向上効果が得られると同時に製膜や製糸などの成形時においても良好な工程安定性と生産性を兼ね備えた生産が可能となるものである。同様の観点から、本発明の脂肪酸ポリエステル樹脂に用いる末端封鎖剤は、 T_g が 190°C 以上のモノカルボジイミド化合物であることが好ましい。なお、ここで5%重量減少温度とは実施例に記載の条件によりTG-DTA測定により求めた温度をいう。

【0017】本発明に用いることのできるモノカルボジイミド化合物の例としては、例えば、N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジ-tert. -ブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-エチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-イソブチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリイソブチルフェニルカルボジイミドなどが挙げられる。さらには、これらのモノカルボジイミド化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択して脂肪酸ポリエステルのカルボキシル末端を封鎖すればよいが、耐熱性および反応性や脂肪酸ポリエステルとの親和性の点でN, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド（以下、TICという。）が好まし

く、2種以上のモノカルボジイミド化合物を併用する場合は、末端封鎖剤として用いるモノカルボジイミド化合物の総量のうち50%以上がTICであることが好ましい。

【0018】モノカルボジイミド化合物によりカルボキシル基末端を封鎖する方法としては、脂肪酸ポリエステル

の熔融状態でモノカルボジイミド化合物を末端封鎖剤として適量反応させることで得ることができるが、脂肪酸ポリエステルの高重合度化、残存低分子量物の抑制などの観点から、ポリマーの重合反応終了後にモノカルボジイミド化合物を添加・反応させることが好ましい。上記したモノカルボジイミド化合物と脂肪酸ポリエステルとの混合・反応としては、例えば、重縮合反応終了直後の熔融状態の脂肪酸ポリエステルにモノカルボジイミド化合物を添加し攪拌・反応させる方法、脂肪酸ポリエステルのチップにモノカルボジイミド化合物を添加・混合した後に反応缶あるいはエクストルーダなどで混練・反応させる方法、エクストルーダで脂肪酸ポリエステルに液状のモノカルボジイミド化合物を連続的に添加し、混練・反応させる方法、モノカルボジイミド化合物を高濃度含有させた脂肪酸ポリエステルのマスターチップと脂肪酸ポリエステルのホモチップとを混合したブレンドチップをエクストルーダなどで混練・反応させる方法などにより行うことができる。

【0019】モノカルボジイミド化合物とカルボキシル基の反応は付加反応であることから、例えば、アルコールとカルボキシル基の脱水縮合反応による末端封鎖のように余分な副生成物を反応系外に排出する必要がない。そのため、例えば上述したように熔融成形時にモノカルボジイミド化合物を添加・混合・反応させることにより、最適な条件でのポリマー重合と成形時のカルボキシル基末端生成の抑制による十分な末端封鎖を両立することができ、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えた、従来にない脂肪酸ポリエステル樹脂や繊維およびフィルム等の成形物を得ることが可能である。

【0020】本発明の脂肪酸ポリエステルでは、用途に応じて適度にカルボキシル末端基の封鎖を行えばよいが、具体的なカルボキシル基末端封鎖の程度としては脂肪酸ポリエステルのカルボキシル基末端の濃度が10当量/10³kg以下であることが耐加水分解性の点から好ましく、6当量/10³kg以下であることがさらに好ましい。ここでカルボキシル基末端の濃度とは実施例中に記載の方法によって測定した値を指す。カルボキシル基末端はすべてが封鎖されていてもよい。

【0021】また、さらに持続性のある耐加水分解性を付与する観点から、本発明の脂肪酸ポリエステル樹脂に加えて、モノカルボジイミド化合物などの付加反応型の末端封鎖剤を未反応状態で含有させた脂肪酸ポリエステル樹脂組成物とすることが好ましい。さらに、本発明の

脂肪族ポリエステル樹脂は $T_{1/2}$ が 170°C 以上のモノカルボジイミド化合物によりカルボキシル基末端が封鎖されていることを特徴とするものであることから、脂肪族ポリエステル樹脂の押し出し成形時において、原料となる脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端を封鎖するために必要となる重量以上の $T_{1/2}$ が 170°C 以上であるモノカルボジイミド化合物を溶融したポリマーに添加し、混練・反応させると工業的に有利である。未反応で含有させる末端封鎖剤としては、脂肪族ポリエステル中における安定性や耐熱性の観点から TIIC が好ましい。また、未反応末端封鎖剤の含有量としては、成形品の耐熱性や外観、あるいは繊維やフィルムとして用いる場合に実用的な機械的強度とする観点から、 5.0 重量%以下含有することが好ましく、 2.0 重量%以下含有することがさらに好ましい。

【0022】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、溶融・溶液状態から繊維・フィルム、シート、また各種成形品に成形加工することが可能であり、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えていることで、従来以上に広い分野での利用が可能である。例えば、繊維分野では衣料用途、漁網、海苔網、植生保護用不織布、土木用ネット、土嚢、育苗用ポット、農業用資材、水切り袋など、フィルムやシートでは包装用フィルム、農園芸用フィルム、ショッピングバック、ごみ袋、堆肥袋など、その他の成形品では飲料や化粧品のボトル、ディスプレイカップ、トレイ、ナイフ、フォーク、スプーンなどの容器・食器類、植木鉢、育苗床などが挙げらる。

【0023】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、上述した形態のなかでも体積比表面積が大きく実用に共されたとき十分な耐加水分解性が求められる繊維およびフィルム分野において特に有効である。例えば、繊維として使用する場合では、染料の水分散溶液による高温での染色が可能となり布帛の引裂強度を損なうことなく濃色あるは鮮やかな色合いに染めることができる。また、漁網などの水産資材用として水中で使用する場合にはカルボキシル基末端の封鎖を適度に行うことによりその使用期間中は実用的に必要な十分な強度が発揮される繊維を得ることができる。さらには経時安定性に富んでおり製造後長期間経た後でも劣化することもなく当初の性能を発揮する繊維を得ることができる。また、繊維やフィルム関連で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中での使用においても、安定した強度物性や耐久性を発揮する繊維やフィルムを得ることができる。

【0024】なお、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成る繊維としては、マルチフィラメント、ステーブルファイバー、トウ、スパンボンドなどとして用いることができる。特にマルチフィラメントとして用いる場合は、実用的な観点から強度が 3.0cN/dtex 以上、さらには 4.0cN/dtex 以上であることが好

ましい。また、毛羽や糸切れの少ない工業的な製糸工程により糸を得るという観点から、 9.0cN/dtex 以下が好ましい。

【0025】また、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成る繊維の単繊維繊度は使用形態や、機械的強度、生分解速度などの要求特性に応じて選択すればよいが、通常 0.5dtex 以上、 11111dtex 以下である。また、マルチフィラメントとしての総繊度では 33dtex 以上、 11111dtex 以下とすることが好ましい。さらに、断面形状は、丸、扁平、中空、Y型、T型、多角形など任意であるが、製糸性の観点から丸断面が好ましい。

【0026】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成るフィルムの厚さは特に制限はなく、用途に応じて要求される性能、例えば、機械的強度、生分解速度、価格などにより適宜な厚さにすればよいが、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、 1mm 以下であり、特に $10\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲が好んで選択される。また、実用的な観点から、縦方向と横方向の引張弾性率（ヤング率）の平均値が、 1GPa 以上、さらには、 2GPa 以上であることが好ましく、縦方向と横方向の引張強度の平均値が 50MPa 以上、さらには 100MPa 以上であることが好ましい。また、製膜時のフィルム破れを抑制し工業的に生産する観点からは、引張弾性率の平均値が 10GPa 以下、引張強度の平均値が 1GPa 以下であることが好ましい。

【0027】さらに、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成るフィルムは、印刷性、ラミネート適性、コーティング適性などを向上させる目的で各種の表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理などが挙げられ、いずれの方法をも用いることができ、連続処理が可能であり、既存の製膜設備への装置設置が容易な点や処理の簡便さからコロナ放電処理が最も好ましいものとして例示できる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、実施例中の物性は次の方法で測定した値である。

【0029】 5% 重量減少温度 $T_5(\text{C})$:MAC SCIENCE社製“TG-DTA2000S”TG-DTA測定機により、試料重量 10mg 程度、窒素雰囲気中にて昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ として測定した時の、測定開始前の試料重量に対して重量が 5% 減量したときの温度として求めた。

【0030】カルボキシル基末端濃度（当量/ 103kg ）:精秤した試料をオークレゾール（水分 5% ）調整液に溶解し、この溶液にジクロロメタンを適量添加の後、 0.02 規定の KOH メタノール溶液にて滴定することにより測定した。

【0031】溶液比粘度(以下、 η_r と示す。):オルソクロフェノール100mlに対し重合体の試料3gを溶解した溶液を25℃としてオストワルド式粘度計にて測定した。

【0032】粘度保持率(%):熱水処理後試料の溶液比粘度の、熱水処理前の溶液比粘度に対する割合として算出した。

【0033】糸強度(cN/dtex): (株)オリエンテック社製“テンシロン”引張試験機を用い、試料長25cm、引張速度30cm/分の条件で測定した。

【0034】フィルム強度(MPa): (株)東洋精機社製“テンシロンII型機”引張試験機を用い、JIS K7127に基づき、引張り速度を100mm/分として測定した。

【0035】強度保持率(%):熱水処理後試料の強度の、熱水処理前の強度に対する割合として算出した。

【0036】また、耐加水分解性の加速試験として、チップ、および糸やフィルムなどのサンプル30gと水300mlを密閉可能な容器に入れた後、容器内の水温が130℃となるように加熱して所定の時間保持した後に冷却・水洗を行って熱水処理後の試料を作製し、これを評価した。

【0037】(実施例1) L-ラクチドに対しオクチル酸錫を150ppm混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中192℃で10分間重合し、さらに2軸混練押し機にてチップ化後、145℃の窒素雰囲気中で固相重合して、融点176℃のポリ-L-乳酸(以下、PLLAという。)チップを得た。さらに、このPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、PLLA:N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド=99.28:0.72(重量部)となるように加熱溶解したN,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド(バイエル社製品“スタバクゾール”(登録商標)I。以下、TICという。)を計量して連続的にPLLAチップに添加しながらシリンダー温度220℃の2軸混練押し機に供することで両者を反応させ、 η_r が9.08のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0038】評価結果を表1に示す。

【0039】(実施例2) グリコール酸71%水溶液を攪拌装置付きの反応容器中、減圧下において180℃で4時間濃縮、脱水し結晶性の低重合体を得た。さらにこの低重合体を180℃で5時間減圧乾燥した後、300℃の窒素雰囲気中で熱分解させて粗グリコリドを得、この粗グリコリドを原料として酢酸エチル溶液からの再結晶法により精製して精製グリコリドとした。この精製グリコリドにオクチル酸錫100ppmとラウリルアルコール100ppmを混合し、攪拌装置付きの反応容器で窒素雰囲気中180℃で3時間開環重合を行い2軸混練押し機にてチップ化して、融点224℃のポリグリコ

ール酸(以下、PGAという。)チップを得た。)さらにこのPGAチップを130℃で12時間減圧乾燥した後、PGA:TIC=98.19:1.81(重量部)となるように加熱溶解した液状のTICを連続的にPGAチップに添加しながらシリンダー温度270℃の2軸混練押し機に供することで両者を反応させ、 η_r が1.47(トリクロロフェノール/フェノール=7/10溶液を用い、濃度0.5g/100ml、30℃にて測定)のカルボキシル末端が封鎖されたPGAチップを得た。

【0040】評価結果を表1に示す。

【0041】(実施例3) DL-ラクチドを混合した後重合して融点155℃、重量平均分子量11.5万のD体共重合率5mol%ポリ-L-乳酸共重合体を得、さらにポリ-L-乳酸共重合体:TIC=98.72:1.28(重量部)となるように計量した以外は実施例1と同様にして η_r が7.66のカルボキシル末端が封鎖されたポリ-L-乳酸共重合体(以下、P(L/D)LAという。)チップを得た。評価結果を表1に示す。

【0042】(実施例4) PLLA:TIC=98.91:1.09(重量部)となるように計量した以外は実施例1と同様にして η_r が8.89のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0043】評価結果を表1に示す。

【0044】(実施例5) PLLA:TIC=96.70:3.30(重量部)となるように計量した以外は実施例1と同様にして η_r が8.82のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0045】評価結果を表1に示す。

【0046】(比較例1) PLLAチップに末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度220℃の2軸混練押し機に供したこと以外は実施例1と同様にして η_r が9.12のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを得た。

【0047】評価結果を表1に示す。

【0048】(比較例2) L-ラクチド:1-デカノール(以下、DecOHという。)=99.69:0.31(重量部)の混合物にオクチル酸錫を150ppmを添加した混合物をトルエン溶液を攪拌装置付きの反応容器中で2時間減圧乾燥した後、窒素雰囲気中192℃で10分間重合し、さらに2軸混練押し機にてチップ化後、140℃の窒素雰囲気中で固相重合して、融点172℃、重量平均分子量9.6万のPLLAチップを得た。さらに、このPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度220℃の2軸混練押し機に供して η_r が7.48のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0049】評価結果を表1に示す。

11

【0050】(比較例3)末端封鎖剤としてN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(以下、DHCという。)を使用し、PLLA:DHC=99.60:0.40(重量部)となるように計量した以外は実施例1と同様にして η_r が8.82のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。ただし、吐出部からの発煙がかなり激しく、添加したDHCが有効に反応していないことが伺われた。

【0051】評価結果を表1に示す。

【0052】(比較例4)末端封鎖剤としてDHCを使用し、PLLA:DHC=99.34:0.66(重量部)となるように計量した以外は実施例1と同様にしてカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップの作製を試みたが、吐出部からの発煙およびガット内部の発泡が激しく、チップ化できなかった。

【0053】(比較例5)PGAチップに末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度270℃の2軸混練押出し機に供したこと以外は実施例2と同様にして η_r が1.41(トリクロロフェノール/フェノール=7/10溶液を用い、濃度0.5g/100ml、30℃にて測定)のカルボキシル末端が未封鎖のPGAチップを得た。

【0054】評価結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

表1	ポリマー	末端封鎖剤	末端封鎖剤の割合 T _{ss} (%)	末端封鎖剤 添加量 (wt%)	1h熱水処理後 溶液比粘度/粘度保持率 (%)	2h熱水処理後 溶液比粘度/粘度保持率 (%)
実施例1	PLLA	TIC	210	0.72	9.08	5.63/62.0
実施例2	PGA	TIC	210	1.81	8.47/93.3	—(溶解)/—(溶解)
実施例3	P(L/D)LA	TIC	210	1.28	0.77/52.4	—(溶解)/—(溶解)
実施例4	PLLA	TIC	210	1.09	6.66/86.9	4.40/57.4
実施例5	PLLA	TIC	210	3.30	8.89/86.7	8.75/75.9
比較例1	PLLA	なし	—	0.00	8.82/97.2	8.12/92.1
比較例2	PLLA	DcoH	—	0.71	3.97/43.5	0.96/10.5
比較例3	PLLA	DHC	152	0.40	5.36/71.7	1.23/16.4
比較例4	PLLA	DHC	152	0.86	8.82	2.74/31.1
比較例5	PGA	なし	—	0.00	—(溶解)/—(溶解)	—(溶解)/—(溶解)

*1 未測定

*2 ポリマー重合時に末端封鎖剤を添加

*3 ヘキサフルオロイソプロパノール溶液にて測定

*4 トリクロロフェノール/フェノール=10/7溶液を用い、濃度0.5g/100ml、30℃にて測定

30

40

50

(実施例6) 実施例4のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、環状3列配孔で0.6φの吐出孔を96個持つ口金を用い、エクストルーダー型の熔融紡糸機にて紡糸温度220℃の条件にて熔融紡糸し、口金から紡出直後長さ300mm、温度260℃の加熱筒内の雰囲気を通して後、環状チムニーを通過させて風速20m/分のチムニー風により冷却し油剤を付与した後、1000m/分の速度で引取ることにより未延伸糸を一旦巻き取った。この未延伸糸を1段目延伸温度80℃、2段目延伸温度140℃、総延伸倍率5.5倍にて2段延伸し、引き続いて温度145℃において熱固定、0.5%の弛緩処理を施した後320m/分にて延伸糸を引き取った。このようにして556dtex/96fil、強度5.05cN/dtex、伸度28%のカルボキシル末端が封鎖さ

れたPLLAからなる繊維を得た。

【0056】評価結果を表2に示す。

【0057】(実施例7)比較例1のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを用い、PLLA:TIC=98.51:1.49(重量部)となるように100℃に加熱・溶融したTICを計量して連続的にPLLAチップに添加しながらエクストルーダー型の溶融紡糸機へ供して両者を反応させながら溶融紡糸した以外は実施例8と同様にして556dtex/96fil、強度5.23cN/dtex、伸度30%のカルボキシル末端が*10

表2

ポリマー	末端封鎖剤	末端封鎖剤の耐熱性 T _{5%} (℃)	末端封鎖剤の添加量 (wt%)	紡糸時の 末端温度 (eq/10 ⁴ kg)	熱水処理前 糸強度 (cN/dtex)	1h熱水処理後 糸強度 / 強度保持率 (cN/dtex) (%)
実施例6 PLLA	TIC	210	1.09	14	5.05	4.60/89.1
実施例7 PLLA	TIC	210	1.49**	2	5.23	5.01/95.8
比較例6 PLLA	なし	-	0.00	45	5.11	1.83/35.8

*5 ポリマー溶融紡糸時に末端封鎖剤を添加

(実施例8) 実施例4のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、210℃においてTダイが装着された押出し機を用いて溶融、押出しし、キャストロールにて急冷して厚さ0.4mmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを70℃に加熱したした後、長さ方向にロール法によって1.2倍延伸した後、80℃に加熱してテンターを用いて2倍延伸を行い、引き続き緊張下で140℃において2分間熱処理し、常温の空気を用いて冷却して、平均厚み0.2mm、縦横方向の平均引張り強度が110MPaのカルボキシル末端が封鎖されたPLLAから*30

表3

ポリマー	末端封鎖剤	末端封鎖剤の耐熱性 T _{5%} (℃)	末端封鎖剤の添加量 (wt%)	紡糸時の 末端温度 (eq/10 ⁴ kg)	熱水処理前 フィルム強度 (MPa)	1h熱水処理後 フィルム強度 / 強度保持率 (MPa) (%)
実施例8 PLLA	TIC	210	1.09	12	110	103/93.6
比較例7 PLLA	なし	-	0.00	41	104	42/40.4

【0066】

【発明の効果】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、従来技術では不可能だった実用的に十分な高い分子量と高い耐加水分解性および耐熱性を兼ね備えており、特に繊維やフィルム分野において従来以上に幅広い利用が可能である。

*封鎖されたPLLAからなる繊維を得た。

【0058】評価結果を表2に示す。

【0059】(比較例6)比較例1のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを溶融紡糸した以外は実施例8と同様にして556dtex/96fil、強度5.11cN/dtex、伸度28%のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAからなる繊維を得た。

【0060】評価結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

20*なる2軸延伸フィルムを得た。

【0062】評価結果を表3に示す。

【0063】(比較例7)比較例1のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを用いた以外は実施例10と同様にして、平均厚み0.2mm、縦横方向の平均引張り強度が104MPaのカルボキシル末端が未封鎖のPLLAからなる2軸延伸フィルムを得た。

【0064】評価結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

【0067】さらに、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、従来のプラスチックに対して自然環境中での生物分解性が高く、使用後は自然環境中で比較的容易に分解されるという利点を有する。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、産業界およびプラスチック廃棄物に係る環境問題の解決に寄与するところが非常に大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA44 AF01 AF43 AF53 BA01
BB06 BC01 BC07
4J029 AA02 AB02 AC01 AD10 AE01
AE02 AE03 EA05 HA01 HB01
KH01